

REC'D 04 OCT 2000

WIPO

PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



DE 00/02423

+

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 199 44 908.2

**Anmeldetag:** 10. September 1999

**Anmelder/Inhaber:** Atotech Deutschland GmbH, Berlin/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zum Bilden eines Leitmusters auf  
dielektrischen Substraten

**IPC:** H 05 K, B 23 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. September 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Nietiedt

Patentanwälte  
**Effert, Bressel und Kollegen**  
European Patent Attorneys · European Trade Mark Attorneys

---

PAe Effert, Bressel und Kollegen · Radickestraße 48 · D-12489 Berlin

Dipl.-Ing. Udo Effert  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Burkhard Bressel  
Dipl.-Ing. Volker Zucker

Radickestraße 48  
D-12489 Berlin  
Tel.: (0)30-670 00 60  
Fax: (0)30-670 00 670

10. September 1999  
P60113DE  
BR

Atotech Deutschland GmbH  
Erasmusstraße 20  
10553 Berlin

---

**Verfahren zum Bilden eines Leitermusters auf dielektrischen  
Substraten**

---

# Patentansprüche:

1. Verfahren zum Bilden eines Leitmusters auf dielektrischen Substraten, bei dem

5

a) ein mit einer Metallschicht überzogenes Substrat mit einer Schutzschicht beschichtet wird, die durch Behandeln der Metallschicht mit einer mindestens eine Stickstoff enthaltende Verbindung enthaltenden Lösung gebildet wird;

10

b) die Schutzschicht zumindest teilweise in den Bereichen durch Energiestrahlung derart abgetragen wird, die dem zu bildenden Leitmuster nicht entsprechen, daß die Metallschicht freigelegt wird;

c) die freigelegte Metallschicht durch Ätzen entfernt wird.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Leitmuster auf einem mit einer Kupferschicht überzogenen Substrat gebildet wird.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Laserstrahlung als Energiestrahlung eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickstoff enthaltenden Verbindungen ausgewählt werden aus der Gruppe der Verbindungen, bestehend aus mit Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkylgruppen substituierten Imidazolen, Benzimidazolen, Triazolen, Benzotriazolen, Pyrrolen, Pyrazolen, Oxazolen, Isoxazolen, Thiazolen, Benzothiazolen, Indolen, Adenin, Purin, Chinolinen, Pyrazinen, Chinazolinen, Guanin, Xanthin, Hypoxanthin, Indazolen, Kreatinin, Phenazinen, Kupferron, Tetrazolen, Thiadiazolen, Thiatriazolen, Isothiazolen sowie deren Derivaten, wobei die Alkylgruppen mindestens drei Kohlenstoffatome aufweisen.

25

30

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickstoff enthaltenden Verbindungen Oligomer- oder Polymerketten enthalten, an die Verbindungen gebunden sind, die ausgewählt werden aus der Gruppe der Verbindungen, bestehend aus mit Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkylgruppen substituierten Imidazolen, Benzimidazolen, Triazolen, Benzotriazolen, Pyrrolen, Pyrazolen, Oxazolen, Isoxazolen, Thiazolen, Benzothiazolen, Indolen, Adenin, Purin, Chinolinen, Pyrazinen, Chinazolinen, Guanin, Xanthin, Hypoxanthin, Indazolen, Kreatinin, Phenazinen, Kupferron, Tetrazolen, Thiadiazolen, Thiatriazolen, Iso-thiazolen sowie deren Derivaten, wobei die Alkylgruppen mindestens drei Kohlenstoffatome aufweisen.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht durch In-Kontakt-Bringen der Metallschichten mit einer wäßrigen, sauren Lösung der mindestens einen Stickstoff enthaltenden Verbindung gebildet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zur Bildung der Schutzschicht mindestens eine Säure enthält, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, phosphorige Säure, Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Adipinsäure und Milchsäure.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht durch elektrochemische Reaktion gebildet wird, indem während des In-Kontakt-Bringens der Metallschichten mit der die Stickstoff enthaltenden Verbindungen enthaltenden Lösung zumindest zeitweise eine elektrische Spannung zwischen den Metallschichten und mit der Lösung in Kontakt gebrachten Elektroden angelegt wird oder sich auf Grund der Normalpotentialdifferenz der Metallschichten und der Elektroden derart einstellt, daß die Metallschichten als Anode und die Elektrode als Kathode polarisiert werden, so daß ein elektrischer Strom zwischen den Metallschichten und den Elektroden fließt.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht in den freizulegenden Metallschichtbereichen in Verfahrensschritt b) unter Verwendung eines Excimer-Lasers entfernt wird.

5 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die freigelegte Metallschicht mit einer alkalischen Metall-Ätzlösung entfernt wird.

10 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Horizontal-Durchlaufverfahren für die Bildung der Schutzschicht und die Entfernung der freigelegten Metallschichten angewendet wird.

15 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht nach dem Entfernen der Metallschicht abgetragen wird.

## Verfahren zum Bilden eines Leitermusters auf dielektrischen Substraten

### Beschreibung:

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bilden eines Leitermusters auf mit einer Metallschicht, vorzugsweise Kupferschicht, überzogenen dielektrischen Substraten.

10

Zur Herstellung von Leitermustern auf elektrischen Schaltungsträgern sind in der Vergangenheit sehr viele unterschiedliche Verfahren vorgeschlagen worden. Beim Panel-Plating-Verfahren wird zunächst eine das gebohrte Leiterplattenmaterial allseitig umschließende Kupferschicht in der für die Leiterstrukturen erforderlichen Dicke erzeugt. Anschließend werden die Bereiche der

15

Leiterplatten-Außenseiten durch eine Resistschicht abgedeckt, die den zu bildenden Leiterstrukturen entsprechen, so daß diese Bereiche beim anschließenden Ätzverfahren erhalten bleiben. Beim Pattern-Plating-Verfahren wird zunächst nur eine dünne Kupferschicht auf dem Leiterplattenmaterial gebildet. Darauf wird beispielsweise eine Photoresistschicht aufgetragen und die Kupferschicht an den Stellen durch Photostrukturierung wieder freigelegt, die den zu bildenden Leiterstrukturen entsprechen. Auf die freigelegten Kupferbereiche wird eine Galvanoresistschicht aufgebracht. Anschließend wird die Photoresistschicht entfernt und die freigelegte Kupferschicht weggeätzt. Beim Unterfall des Metallresistverfahrens wird als Galvanoresist eine Metallresistschicht aufgebracht, beispielsweise eine Zinn/Blei-Schicht.

25

Diese Verfahren weisen neben weiteren bekannten Verfahren erhebliche Nachteile auf. Insbesondere ist es nicht möglich, unter Produktionsbedingungen Leiterstrukturen mit Strukturbreiten von weniger als 100 µm reproduzierbar herzustellen. Zwar hat es nicht an Versuchen gefehlt, dieses Ziel zu erreichen. Mit

30

einigen aufwendigen Verfahren und Ausgangsmaterialien ist es auch gelungen, derartige Schaltungen herzustellen. Für die Massenfertigung kommen derartige Verfahren jedoch nicht in Betracht, da sie zu teuer und aufwendig sind und/oder sehr teure Ausgangsprodukte erfordern. Zur Herstellung von Schaltungen mit

5 Strukturbreiten der Leiterzüge von weniger als 50 µm sind diese Verfahren aber nicht geeignet.

Als alternative Ätzresistschicht wurde auch eine aus Imidazol- oder Benzimidazolderivaten gebildete Schicht vorgeschlagen. Beispielsweise ist in

10 EP 0 178 864 A2 ein Verfahren zur Herstellung einer mit Kupfer durchkontaktierten Leiterplatte beschrieben, das darin besteht, daß zuerst das gewünschte Schaltungsmuster auf der Kupferkaschierung mit einem alkalilöslichen Resist gebildet wird, anschließend eine Ätzresistschicht durch In-Kontakt-Bringen der

15 Platte mit einer wäßrigen Lösung eines Alkylimidazols an den freiliegenden Stellen gebildet wird, die Platte anschließend getrocknet und das freiliegende Kupfer nachfolgend mit einer alkalischen Ätzlösung durch Ätzen entfernt wird.

In EP 0 364 132 A1 ist erwähnt, daß Lösungen, die zum Bilden einer Schutzschicht gegen das Anlaufen geeignet sind, auch als Ätzresiste verwendet werden können. Derartige Lösungen enthalten Imidazolverbindungen mit einer

20 C<sub>5-21</sub>-Alkylkette und zusätzlich Kupfer- oder Zinkionen. Das für die Anwendung des gebildeten Filmes als Ätzresist einsetzbare Verfahren wird jedoch nicht beschrieben.

25 In EP 0 619 333 A2 sind Verfahren zur Herstellung von Leiterstrukturen beschrieben, bei denen Stickstoff enthaltende Verbindungen verwendet werden, um eine Ätzresistschicht zu bilden. Als Stickstoff enthaltende Verbindungen werden unter anderem mit einer Alkylkette mit mindestens drei Kohlenstoffatomen substituierte Verbindungen aus der Gruppe Imidazole, Benzimidazole,

30 Triazole, Benzotriazole, Pyrrole, Pyrazole, Oxazole, Isoxazole, Thiazole, Benzothiazole, Indole, Adenin, Purin, Chinoline, Pyrazine, Chinazoline, Guanin, Xanthin, Hypoxanthin, Indazole, Kreatinin, Phenazine und Kupferron eingesetzt. Zur Herstellung der Leiterstrukturen wird erst ein Negativbild mit einem üblichen alkalisch entfernbaren Resist gebildet, dann die Platte an den freiliegenden

Bereichen mit der die Stickstoffverbindungen enthaltenden Ätzresistschicht überzogen und danach der Negativresist wieder entfernt. Anschließend kann die Leiterstruktur durch Ätzen gebildet werden.

5 In DE 43 39 019 A1 ist ein weiteres Verfahren unter Verwendung einer aus Imidazol- und/oder Benzimidazol entstehenden Schutzschicht beschrieben. In diesem Falle wird die Schutzschicht ausschließlich auf den Lochwänden gebildet, nachdem auf den Leiterplatten-Außenseiten bis an die Lochränder heran eine andere Schicht gebildet worden ist, die die Bildung der Schutzschicht dort  
10 verhindert. Wird für diese andere Schicht ein photosensitiver Lack verwendet, so können die Leiterstrukturen durch Photostrukturierung erzeugt werden.

15 In DE 37 32 249 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Leiterplatten in Subtraktiv/Semiadditiv-Technik mit Bildübertragung auf einem isolierenden Substrat angegeben, bei dem das mit einer Kupferschicht überzogene Substrat zunächst mit einem stromlos und/oder galvanisch abscheidbaren Zinn-Metallresist allseitig beschichtet und der Metallresist anschließend mit Laserstrahlung maskenlos selektiv bestrahlt wird, so daß das Leitemuster als  
20 Negativ entsteht. Die freigelegten Kupferbereiche können anschließend durch Ätzen entfernt werden.

25 Die bekannten Verfahren sind entweder äußerst aufwendig und damit teuer, oder es gelingt nicht, sehr feine Strukturen mit einer Strukturbreite von 50 µm und weniger reproduzierbar herzustellen. Die einzige bekannte Möglichkeit besteht darin, von einem Material auszugehen, das eine höchstens 5 µm dicke Kupferschicht aufweist. Jedoch ist es verfahrenstechnisch außerordentlich aufwendig und damit teuer, derartige Materialien herzustellen. Bei Verwendung der üblichen Materialien mit einer dicken Kupferschicht zeigt sich, daß die Leiterstrukturen wegen einer nicht unbeträchtlichen Unterätzung meist keinen rechteckigen Querschnitt aufweisen, so daß deren Auflagefläche auf dem Substrat  
30 sehr klein ist und damit die gewünschte Haftfestigkeit der Leiterzüge nicht erreicht wird.



Bei der Anwendung des in DE 37 32 249 A1 beschriebenen Verfahrens wird zudem festgestellt, daß auch nach dem Laserabtrag noch erhebliche Mengen von Zinn in den an sich zuvor von Zinn befreiten Kupferoberflächenbereichen zu finden sind, so daß das anschließende Ätzresultat nicht befriedigend ist.

5 Insbesondere bei der Herstellung von Schaltungsträgern mit Strukturbreiten der Leiterzüge von weniger als 50 µm können keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden. Die Form und Breite der Leiterzüge schwankt in sehr weiten Grenzen. Teilweise sind die Zwischenräume zwischen den Leiterzügen sogar entweder miteinander verbunden, oder es werden Unterbrechungen der Leiter-  
10 züge beobachtet. Teilweise wurden auch lochfraß-ähnliche Ausätzungen des Leitermusters nach dem Entfernen der Kupferschicht durch Ätzen beobachtet.

Außerdem bereiten die mit diesem Verfahren hergestellten Leitermuster häufig Probleme bei nachfolgenden Verfahren, beispielsweise bei der Bildung einer  
15 Lötstopmaske und bei Verfahren, bei denen als Endschichten Nickel/Gold-Schichtkombinationen abgeschieden werden. Im erstenen Falle haftet die Maske nicht ausreichend auf den Leiterstrukturen, und im zweiten Falle können die von der Zinnschicht wieder befreiten Kupferstrukturen nicht einwandfrei angeätzt werden, um die Nickel/Gold-Schicht zu bilden. Ferner ist es nicht ohne wei-  
20 teres möglich, die Zinnschicht nach dem Ätzen aus feinen Bohrungen wieder zu entfernen. Insbesondere bei der Bearbeitung von Substraten mit Sacklöchern stellen sich erhebliche Probleme bei der Entfernung der Zinnschicht aus den Löchern ein. Außerdem müssen sehr teure und abwassertechnisch bedenkliche Ätzlösungen zur Entfernung der Zinnschicht eingesetzt werden.

25 Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und insbesondere ein Verfahren zu finden, mit dem eine leichte, auch in der Massenfertigung durchführbare Strukturierung möglich ist, die es erlaubt, feinste Strukturen mit Strukturbreiten von  
30 50 µm und weniger reproduzierbar herzustellen. Außerdem sollen die mit den bekannten Verfahren bestehenden Probleme hinsichtlich der weiteren Prozessierbarkeit der fertig gestellten Leitermuster nicht auftreten. Auch die Form der Leiterzüge soll reproduzierbar sein und der Querschnitt einer Rechteckform möglichst nahekommen. Damit soll auch gewährleistet sein, daß zur Herstel-

5 lung hochintegrierter Schaltungen im sogenannten "landless design", bei dem keine Kupferringe um vorhandene Ausnehmungen, die zur elektrischen Verbindung mehrerer Leiterzugebenen dienen, gebildet werden, sondern die Leiterzüge ohne Verbreiterung in die Metallisierung der Wände der Ausnehmungen übergehen und dabei an die Metallschicht in den Ausnehmungen sicher ankontaktiert werden.

Gelöst wird dieses Problem durch das Verfahren nach Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren dient zum Bilden eines Leitermusters auf dielektrischen Substraten.

15

Insbesondere wird das Verfahren eingesetzt, um hochintegrierte Schaltungsträger für die Mikroelektronik zu erzeugen. Das Verfahren kann natürlich auch zur Herstellung anderer Produkte angewendet werden, beispielsweise zur Herstellung von Mikroreaktoren, Speichermedien, Solarkollektoren und Metallmustern auf Kunststoffen zur Erzeugung dekorativer Effekte.

20

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein mit einer Metallschicht, vorzugsweise Kupferschicht, überzogenes Substrat verwendet und die Metallschicht nach der erfindungsgemäßen Strukturierung durch Ätzen entfernt, so daß das gewünschte Leitermuster entsteht. Zur Strukturierung der Metallschicht wird

25

a) das Substrat mit einer Schutzschicht beschichtet, die durch Behandeln der Metallschicht mit einer mindestens eine Stickstoff enthaltende Verbindung enthaltenden Lösung gebildet wird; und

30

b) die Schutzschicht anschließend zumindest teilweise in den Bereichen durch Energiestrahlung derart abgetragen, die dem zu bildenden Leitermuster nicht entsprechen, daß die Metallschicht freigelegt wird.

Danach kann

c) die freigelegte Metallschicht durch Ätzen entfernt werden.

Als Energiestrahlung wird vorzugsweise Laserstrahlung eingesetzt, da diese Strahlung ausreichend scharf fokussiert werden kann, um die feinen Strukturen herstellen zu können, und da in dem fokussierten Laserstrahl auch eine genügend hohe Energiedichte erreicht wird, um die Schutzschicht abzutragen.

5

Zur selektiven Entfernung der Schutzschicht in den freizulegenden Metallschichtbereichen wird vorzugsweise ein Excimer-Laser eingesetzt. Diese Strahlungsquelle ist besonders gut geeignet, um die aus organischem Material bestehenden Schutzschichten rückstandsfrei abzutragen. Grundsätzlich können auch andere Lasertypen eingesetzt werden, beispielsweise Laser mit einer Emission mit einer Strahlungsfrequenz im roten und/oder infraroten Bereich, beispielsweise ein CO<sub>2</sub> oder ein Neodym/YAG-Laser. Bei Verwendung dieser Lasertypen kann jedoch nicht gewährleistet werden, daß die Schutzschichten rückstandsfrei entfernt werden.

10

15

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Leitermuster gebildet werden, die Strukturbreiten der Leiterzüge von 50 µm und weniger aufweisen. Beispielsweise können Leiterzüge mit einem nahezu rechteckigen Querschnitt mit einer Basisbreite von 15 µm gebildet werden. Die Form des Leiterzug-Querschnitts entspricht im wesentlichen einem Trapez, wobei festgestellt wurde, daß die am Dielektrikum anliegende Basisfläche der Leiterzüge breiter ist als die Oberfläche. Dadurch wird eine große Kontaktfläche der Leiterzüge zum Dielektrikum und damit eine optimale Haftfestigkeit auf dem Substrat erreicht. Die als Unterätzung bezeichnete Steilheit der Leiterzugflanken liegt bei etwa 20 µm breiten und etwa 20 µm hohen Leiterzügen im Bereich von 2,5 µm. Das bedeutet, daß die Basisfläche an jeder Flanke der Leiterzüge um die angegebene Strecke unter der Oberfläche der Leiterzüge hervorragt.

20

25

30

Die Leiterzugbreite kann auch reproduzierbar eingestellt werden. Beispielsweise können Leiterzüge mit einer im wesentlichen konstanten Strukturbreite von etwa 20 µm erhalten werden. Die Schwankung der Breite liegt innerhalb von etwa  $\pm 1$  µm. Dadurch wird die elektrische Integrität der gesamten elektrischen Schaltung abgesichert.

Insbesondere treten nicht die Probleme auf, die mit dem in DE 37 32 249 A1 beschriebenen Verfahren beobachtet werden. Ausfälle beim nachfolgenden Ätzen der freigelegten Kupferschicht werden nicht beobachtet. Alle Oberflächenbereiche der zu bearbeitenden Schaltung, in denen die Schutzschicht durch die Laserbehandlung entfernt wird, können problemlos geätzt werden, ohne daß Reste zurückbleiben.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es auch problemlos möglich, Schaltungsträger im sogenannten "landless design" herzustellen. Indem der Querschnitt der Leiterzüge reproduzierbar gebildet wird, bestehen keine Probleme bei der Realisierung dieser Technik.

Lochfraß-ähnliche Ausätzungen im Leitermuster werden auch nach dem Ätzen der Kupferschicht nicht beobachtet.

Ferner treten bei der Entfernung der Schutzschicht nach dem Ätzen der Kupferschicht keine Probleme auf. Darüber hinaus kann die Schutzschicht im Gegensatz zu den bekannten Verfahren aus sehr engen Ausnehmungen und sogar Sacklöchern mit verdünnter anorganischer Säure entfernt werden.

Ferner bestehen keine Probleme bei der weiteren Verarbeitung der geätzten Schaltungsträger. Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren bereitet die Aufbringung einer Lötstopmaske ebenso wenig Schwierigkeiten wie die nachträgliche Abscheidung einer Nickel/Gold-Endschicht. Im erstenen Falle ist die Haftfestigkeit der Lötstopmaske auf den Leiterzügen ausreichend hoch, im zweiten Falle können die Oberflächen der Leiterzüge vor dem Aufbringen der Endschicht nicht befriedigend geätzt werden.

Schließlich bereitet die abwassertechnische Behandlung der beim Entfernen der Schutzschicht entstehenden Flüssigkeiten keine Probleme.

Gegenüber den herkömmlichen Strukturierungstechniken unter Verwendung von Photo- oder Siebdruckresisten ist das erfindungsgemäße Abtragsverfahren mit einer Energiestrahlungsquelle wesentlich kürzer und beansprucht weniger

Verfahrensschritte. Insbesondere ist kein Entwicklungsschritt für die Schutzschicht erforderlich. Außerdem wird eine maximale Flexibilität des Strukturierungsprozesses erreicht, da ohne Masken gearbeitet werden kann. Die für die Herstellung von Lochmustern benötigten Daten können zudem ohne weiteres auch zur Steuerung der Energiestrahlungsquelle eingesetzt werden.

Zur Herstellung der Schutzschicht werden die Kupferschichten mit einer sauren Lösung in Kontakt gebracht, die vorzugsweise Wasser als Lösungsmittel enthält, gegebenenfalls auch andere Lösungsmittel als Wasser allein oder in einer Mischung mit Wasser. Die Lösung enthält mindestens eine Stickstoff enthaltende Verbindungen sowie weitere Bestandteile.

Als Stickstoff enthaltende Verbindungen werden vorzugsweise mit Alkyl-, Aryl- und/oder Alkylgruppen substituierte zyklische Verbindungen eingesetzt, beispielsweise Verbindungen aus den Substanzklassen: Imidazole, Benzimidazole, Triazole, Benzotriazole, Pyrrole, Pyrazole, Oxazole, Isoxazole, Thiazole, Benzothiazole, Indole, Adenin, Purine, Chinoline, Pyrazine, Chinazoline, Guanin, Xanthin, Hypoxanthin, Indazole, Kreatinin, Phenazine, Kupferron, Tetrazole, Thiadiazole, Thiatriazole, Isothiazole sowie deren Derivate, wobei die Alkylgruppen mindestens drei Kohlenstoffatome aufweisen.

Alternativ können als Stickstoff enthaltende Verbindungen auch Oligomer- oder Polymerketten enthaltende Verbindungen verwendet werden, an die die vorstehend genannten Verbindungen gebunden sind. Beispielsweise bildet Polyvinylimidazol eine äußerst ätzresistente Ättschicht.

Die Konzentration dieser Stoffe in der Lösung kann beispielsweise im Bereich von 0,001 g/l bis 400 g/l eingesetzt werden, vorzugsweise von 1 g/l bis 50 g/l.

Außerdem enthält die die Stickstoffverbindungen enthaltende Lösung mindestens eine Säure, beispielsweise Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, phosphorige Säure, Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Adipinsäure oder Milchsäure.

Der pH-Wert der Lösung soll kleiner als 7 sein und liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 5.

5 Die Lösung kann auch weitere Bestandteile enthalten, beispielsweise basische Substanzen zur pH-Stabilisierung (Pufferung), Kupfer- und/oder andere Schwermetallsalze zur Härtung der Schicht. Als basische Substanzen können vorzugsweise aliphatische Amine eingesetzt werden, beispielsweise Ethylen-diamin, Monoalkylamine, Dialkylamine und Ethanolamine, wie Mono-, Di- und Triethanolamin.

10

Zur Bildung der Schutzschicht wird die Lösung auf eine Temperatur von vorzugsweise 30°C bis 95°C erwärmt und etwa 2 min bis 10 min lang mit dem Substrat in Kontakt gebracht.

15

In einer Verfahrensvariante wird das Substrat während des In-Kontakt-Bringens mit der Lösung in elektrischen Kontakt mit einer externen Stromquelle oder direkt mit einer zweiten Elektrode verbunden, die ebenfalls mit der Behandlungslösung in Kontakt gebracht wird, wobei die externe Stromquelle ebenfalls mit der zweiten Elektrode verbunden wird. Dabei wird die Schutzschicht

20

durch elektrochemische Reaktion gebildet, indem während des In-Kontakt-Bringens der Kupferschichten mit der die Stickstoff enthaltenden Verbindungen enthaltenden Lösung zumindest zeitweise eine elektrische Spannung zwischen den Kupferschichten und den Elektroden angelegt wird oder sich auf Grund der

25

Normalpotentialdifferenz der Kupferschichten und der Elektroden derart einstellt, daß die Kupferschichten als Anode und die Elektrode als Kathode polarisiert werden. Dadurch fließt ein elektrischer Strom zwischen den Kupferschichten und den Elektroden.

30

Die Spannung zwischen der zweiten Elektrode und dem Substrat wird vorzugsweise im Bereich von 0,5 Volt bis 1,5 Volt eingestellt. Der sich einstellende Strom liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 A/dm<sup>2</sup> und 1 A/dm<sup>2</sup>.

Falls keine externe Stromquelle verwendet und das Substrat mit der zweiten Elektrode direkt verbunden wird, wird als Material für die Elektrode ein Metall

verwendet, das sich edler als Kupfer verhält, beispielsweise Edelstahl oder Gold.

5 Nach der Bildung der Schutzschicht wird das Substrat getrocknet, um die Schutzschicht zu verfestigen. Hierzu wird das Substrat beispielsweise in einem Umluft-Trockner oder einer IR-Strahlungsheizung getrocknet. Es kann auch eine Kombination aus Durchlauftrockner und IR-Strahlungsheizung oder Heißluftstrecke eingesetzt werden.

10 Danach wird das Substrat mit einem Laser belichtet, indem ein fokussierter Laserstrahl über die Schutzschicht gefahren wird, so daß die Bereiche der Schutzschicht entfernt werden, die dem zu bildenden Leitmuster nicht entsprechen (sogenanntes Laser Direct Imaging). Der Laser dient dazu, das organische Material der Schutzschicht aufzuschließen und in die Gasphase zu über-  
15 führen. Als Laser ist vorzugsweise eine im UV-Bereich emittierende Quelle geeignet, mit der die Bindungen in den organischen Molekülen aufgebrochen werden können. Die entstehenden gasförmigen Produkte werden über geeignete Pumpsysteme aus der unmittelbaren Umgebung des Substrats abgezogen, um eine erneute Schichtbildung zu verhindern.

20 Indem ein sehr scharf fokussierter Laserstrahl verwendet wird, aus dem auch den Hauptstrahl umgebende Streustrahlung ausgeblendet wird und der über die Schutzschichtoberfläche verfahren wird, können äußerst feine Strukturen in der Schutzschicht gebildet werden. Die erzielbaren Strukturbreiten liegen deutlich  
25 unterhalb von 20 µm.

Anschließend werden die freigelegten Kupferbereiche in einem Ätzverfahren entfernt. Hierzu wird vorzugsweise eine alkalische Kupferätzlösung (ammoniakalische Kupfer(II)chlorid-Ätzlösung) eingesetzt. Dabei werden die Leitmuster  
30 gebildet.

Danach wird die Schutzschicht von den gebildeten Kupferstrukturen entfernt. Hierzu wird eine saure Lösung verwendet. Unter anderem kann eine wäßrige

Lösung einer anorganischen Säure eingesetzt werden, beispielsweise eine verdünnte Salzsäure- oder Schwefelsäurelösung.

5 Das entstandene Kupfermuster weist scharfkantige, sehr feine Kupferstrukturen auf, die steile und gerade Flanken besitzen.

10 Die Kupferschichten können in unterschiedlichen Verfahrenstechniken behandelt werden. Beispielsweise können die mit den Kupferschichten versehenen Substrate in die Behandlungslösungen eingetaucht werden, indem sie in Bäder eingesenkt werden, die in Behältern enthalten sind. Eine bevorzugte Methode zum In-Kontakt-Bringen der Substrate mit den Behandlungslösungen besteht darin, daß ein Horizontal-Durchlaufverfahren für die Bildung der Schutzschicht und die Entfernung der freigelegten Kupferschichten angewendet wird. Dieses Verfahren besteht darin, daß die Substrate in horizontaler Transportrichtung  
15 durch eine derartige Anlage hindurch geführt werden. Dabei werden die Substrate entweder senkrecht oder waagerecht gehalten. Im ersteren Falle können die Substrate wiederum in einer horizontalen Transportebene geführt werden. Die Lösungen können mittels geeigneter Düsen an die Substratoberflächen herangeführt werden, beispielsweise mit Schwall-, Spritz- oder Sprühdüsen.  
20 Durch die Anwendung der Düsen wird eine Zwangsdurchflutung auch feinsten Ausnehmungen gewährleistet.

25 Zur Herstellung der hochintegrierten Schaltungsträger können Basismaterialien eingesetzt werden, die aus einem Dielektrikum bestehen, das an einer oder beiden Seiten mit Kupferschichten versehen ist. Derartige Basismaterialien können zum einen auf herkömmlichem Wege durch Laminieren von Kupferfolien mit einem noch nicht ausgehärteten harzgetränkten Glasfasergewebe oder durch Aufgießen oder Auflaminieren von Harz auf ein stabiles Trägersubstrat und Aushärten des Harzes hergestellt werden. Das Trägersubstrat wird vorzugsweise bereits auf konventionelle Weise als mehrlagiger Schaltungsträger  
30 mit größeren Schaltungsstrukturen, beispielsweise zur Erdung, Stromversorgung oder Abschirmung, ausgebildet, die in geeigneter Weise über durchkontaktierte Ausnehmungen untereinander und/oder mit Signalverdrahtungsebenen auf den zusätzlich aufgetragenen Dielektrikumschichten elektrisch verbunden sind.



Entsprechend dem Bedarf an Verdrahtungsdichte können die Dielektrikumschichten ein- oder beidseitig auf das Trägersubstrat aufgetragen werden.

- 5 Denkbar sind auch Mehrfachbeschichtungen unter jeweiliger Ausbildung eines Leitermusters in der neuen Lage möglich. Dadurch läßt sich die Signalverdrahtungsdichte nahezu beliebig steigern. Dabei versteht es sich von selbst, daß vor jedem weiteren Aufbau einer zusätzlichen Dielektrikumsschicht das jeweilige Leiterbild fertig ausgebildet sein muß.

10

Die Kupferschichten in den einzelnen Lagen können durch Metallisierung der Dielektrika hergestellt werden. Metallisierungsverfahren, mit denen ein ausreichend hafter Verbund zwischen der Kupferschicht und dem Dielektrikum erzielbar ist, sind bekannt. Beispielsweise kann das Harz nach geeigneter Vorbehandlung auf chemischem Wege metallisiert werden. Hierzu wird das Dielektrikum beispielsweise zuerst mit Edelmetallsalzen aktiviert und dann stromlos und gegebenenfalls elektrolytisch verkupfert. In einer anderen Verfahrensweise kann das Dielektrikum auch mit einem Plasmaverfahren metallisiert werden. Hierzu wird das Dielektrikum zuerst in einer Glimmentladung geätzt und danach - ebenfalls in einer Glimmentladung - mit Edelmetallsalzen beschichtet (PECVD-Verfahren), so daß anschließend hafter Kupfer mit einem stromlosen und gegebenenfalls elektrolytischen Verfahren abgeschieden werden kann.

15

20

25

Das elektrolytische Verfahren zum Aufbringen von Kupfer auf das Dielektrikum kann in herkömmlicher Weise mit Gleichstrom, vorteilhafterweise aber auch mit einem Pulsverfahren abgeschieden werden (pulse plating), bei dem uni- oder bipolare Strom- bzw. Spannungspulse angewendet werden. Typischerweise wird eine etwa 10 µm bis 20 µm dicke Kupferschicht gebildet.

30

Zur näheren Erläuterung der Erfindung dient das nachfolgende Beispiel.

### Beispiel 1:

5 Eine einseitig mit 17,5 µm dicker Kupferfolie kaschierte Isolierstoffplatte (FR4-Material: mit flammhemmendem Harz getränkte Glasfasermatten, ausgehärtet) wurde in einem galvanischen schwefelsauren Kupferbad (20 g/l  $\text{Cu}^{2+}$  als Kupfersulfat, 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50 mg/l  $\text{Cl}^-$  als NaCl, Glanzbildner, Einebner) auf 20 µm Dicke verstärkt.

10

Anschließend wurde die verkupferte Platte in eine Beschichtungslösung zur Bildung der Schutzschicht eingetaucht. Diese Lösung wies folgende Zusammensetzung auf:

15	2-n-Heptylbenzimidazol	10 g
	Ameisensäure	32 g
	Kupfer(II)chlorid	1,0 g
	Auffüllen mit Wasser auf	1 l.

20

Die Platte wurde 5 Minuten lang in der auf 40°C erwärmten Lösung behandelt, anschließend mit Wasser gespült und danach in einem Umluft-Trockner 10 min lang bei 130°C getrocknet.

25

Durch die Behandlung mit der Lösung wurde ein organischer Film als Schutzschicht auf der Kupferschicht gebildet.

30

Zur Bildung von Leiterstrukturen mit Strukturbreiten von 20 µm wurde die Schutzschicht danach mit einem Excimer-Laser strukturiert, indem der Laser auf die Schutzschicht fokussiert und der Laserstrahl über die Bereiche gefahren wurde, die entfernt werden sollten. Die Laser-Ausgangsleistung betrug 50 W, die Energiedichte 150 mJ/cm<sup>2</sup> bis 200 mJ/cm<sup>2</sup>.

Das beim Laserstrukturieren freigelegte Kupfer wurde mit einer ammoniakalischen  $\text{CuCl}_2$ -Ätzlösung entfernt.

5 Im Anschluß daran wurde die organische Schicht in einer 3 Gew.-%igen  $\text{HCl}$ -Lösung wieder entfernt.

Es wurde ein aus Kupferleiterzügen bestehendes Muster gebildet, wobei die Leiterzüge etwa 20  $\mu\text{m}$  Breite und 20  $\mu\text{m}$  Dicke aufwiesen.

10 Das Ätzergebnis wurde durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verifiziert: Die Leiterzüge wiesen einen sehr regelmäßigen Querschnitt auf, der trapezförmig ausgebildet war. Die Auflagefläche der Leiterzüge auf dem FR4-Material war größer als die Oberfläche der Leiterzüge. Die Flanken der Leiterzüge waren regelmäßig, gerade gebildet und so steil, daß die Unterätzung 2,5  $\mu\text{m}$  betrug.

15 Einkerbungen, trichterförmige Ausätzungen und andere Unregelmäßigkeiten wurden nicht festgestellt.

20 **Beispiel 2:**

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Behandlung in der Benzimidazolösung zur Bildung der Schutzschicht unter Stromfluß durchgeführt wurde. Hierzu wurde eine weitere Elektrode aus platinierter Titanstreckmetall mit der Lösung in Kontakt gebracht und zwischen den Kupferschichten und der Elektrode eine Spannung eingestellt, so daß ein Strom von etwa 0,2  $\text{A}/\text{dm}^2$  (bezogen auf die Kupferschichten) floß.

25 Es wurde dieselbe Lösung zur Bildung der Schutzschicht wie in Beispiel 1 verwendet.

30 Das Ätzergebnis war dasselbe wie in Beispiel 1.

**Beispiel 3:**

Beispiel 2 wurde wiederholt. Allerdings wurde eine Lösung zur Bildung der Schutzschicht verwendet, die kein Kupfer(II)chlorid enthielt.

5

Das Ätzergebnis war dasselbe wie in Beispiel 1.

## **Verfahren zum Bilden eines Leitemusters auf dielektrischen Substraten**

### **Zusammenfassung:**

5

Zum Bilden eines Leitemusters auf dielektrischen Substraten wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein mit einer Metallschicht überzogenes Substrat mit einer Schutzschicht beschichtet wird, die durch Behandeln der Metallschicht mit einer mindestens eine Stickstoff enthaltende Verbindung enthaltenden Lösung gebildet wird, die Schutzschicht zumindest teilweise in den Bereichen durch Energiestrahlung derart abgetragen wird, die dem zu bildenden Leitemuster nicht entsprechen, daß die Metallschicht freigelegt wird, und anschließend die freigelegte Metallschicht durch Ätzen entfernt wird. Mit diesem Verfahren können sehr feine Leitemuster auf dielektrischen Substraten reproduzierbar hergestellt werden.

15

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**